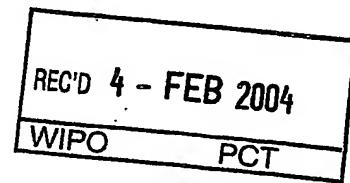




Rec'd PCT/PK 1019242 2005

T/EP03 / 13024

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA



Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 12 SEP. 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY

Patentgesuch Nr. 2003 1001/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Herbizides Mittel.

Patentbewerber:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 06.06.2003

Voraussichtliche Klassen: A01N

PH/5-70177P2

Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues herbizides synergistisches Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise in Kulturen von Reis eignet.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, sowie die Verwendung dieses neuen Mittels zu diesem Zweck.

Die Verbindungen Benzobicylon (70), Benzofenap (71), Pyraflufen-ethyl (662), Beflubutamid (57), Dimethametryn (253), Clomeprop (160), S-Metolachlor (530), Alachlor (16), tomesafen (391), Halosafen (superseded record N° 1156), Lactofen (473), Oxyfluorfen (589), Fluazolate (355), Cinidon-ethyl (152), Flumiclorac-pentyl (367), Flumioxazin (368), Azafenidin (43), Pentozazone (602), Bispyribac-Natrium (82), Pyrithiobac-Natrium (678), Pyriminobac-methyl (676), Clodinafop-propargyl (156), Fenoxaprop (superseded record N° 1104), Cyhalofop-butyl (191), Quizalofop (686), Clethodim (155), Sethoxydim (694), Benoxacor (65), Fenclorim (325), Dichlormid (225), Mefenpyr-diethyl (492), Chlomethoxyfen (superseded record N° 903) und Pyribenzoxim (668) sowie dessen agronomisch verträgliche Salze besitzen herbizide Wirkung, wie dies beispielsweise in The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000 unter den in Klammern angegebenen Entry-Nummern beschrieben ist.

Tritosulfuron, registriert als Nr. 142469-14-5 in CAS (Chemical Abstracts), ist aus EP-A-559814 bzw. WO01/24633 bekannt. Dort ist auch die herbizide Wirkung dieser Verbindung beschrieben.

Pyraclonil (1-(3-Chlor-4,5,6,7-tetrahydropyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-5-(methyl-2-propynylamino)-1*H*-pyrazole-4-carbonitril, registriert als RN 158353-15-2 in CAS (Chemical Abstracts)), ist aus WO 94/08999 bekannt. Dort ist auch die herbizide Wirkung dieser Verbindung beschrieben.

2014-03

Isoxachlortole ([4-Chlor-2-(methylsulfonyl)phenyl](5-cyclopropyl-4-isoxazolyl)methanon, registriert als RN 141112-06-3 in CAS (Chemical Abstracts)) und dessen herbizide Wirkung ist aus EP 470 856 bekannt.

Profluazol (1-Chlor-N-[2-chlor-4-fluor-5-[(6S,7aR)-6-fluortetrahydro-1,3-dioxo-1H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-2(3H)-yl]phenyl]methanesulfonamid, registriert als RN 190314-43-3 in CAS (Chemical Abstracts)) ist aus WO 97/15576 bekannt. Dort ist auch die herbizide Wirkung dieser Verbindung beschrieben.

Benzfendizone (Methyl 2-[2-[[4-[3,6-dihydro-3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluormethyl)-1(2H)-pyrimidinyl]phenoxy]methyl]-5-ethylphenoxy]propanoat, RN 158755-95-4 in CAS (Chemical Abstracts)) und dessen herbizide Wirkung ist aus WO 97/08953 bekannt,

Trifloxysulfuron und dessen herbizide Wirkung ist beispielsweise in der WO 00/52006 beschrieben.

Die Verbindung N-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxyacetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid und dessen herbizide Wirkung ist aus WO02/30921 bekannt.

Die Verbindung 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester und dessen herbizide Wirkung ist aus US-A-6 410 480 bekannt.

Die herbizide Wirkung von Metamifop ist z.B. aus WO00/05956 bekannt.

Pyriftalid, registriert als RN. 135186-78-6 in CAS (Chemical Abstracts), ist aus WO91/05781 bekannt. Dort ist auch die herbizide Wirkung dieser Verbindung beschrieben.

Die herbizide Wirkung von Metamifop (RN 256412-89-2) ist z.B. aus WO00/05956 bekannt.

Flufenpyr-ethyl ([2-Chlor-4-fluor-5-[5-methyl-6-oxo-4-(trifluormethyl)-1(6H)-pyridazinyl]phenoxy]essigsäure, RN 188490-07-5, sowie dessen Ethylester RN 188489-07-8 in CAS (Chemical Abstracts)). Dort ist auch die herbizide Wirkung dieser Verbindung beschrieben.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß eine mengenmäßig variable Kombination von Pyribenzoxim mit mindestens einem Wirkstoff aus der obigen Aufzählung eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl der vorzugsweise in Nutzpflanzenkulturen vorkommenden Unkräuter sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflaufverfahren zu bekämpfen vermag, ohne die Nutzpflanze wesentlich zu schädigen.

9001-100

- 3 -

Es wird daher gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das neben üblichen inerten Formulierungshilfsstoffen als Wirkstoff eine Mischung aus

a) Pyribenzoxim und
b) eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindungen der Gruppe Benzobicylone, Benzofenap, Pyraflufen-ethyl, Beflubutamid, Dimethametryn, Clomeprop, Trifloxsulfuron, N-[(4,6-dimethoxyppyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyri thiobac- Natrium und Pyriminobac- Natrium sowie dessen agronomisch verträgliche Salze enthält.

Es ist in hohem Maße überraschend, daß Kombinationen dieser Wirkstoffe die prinzipiell zu erwartende additive Wirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter übersteigt und so die Wirkungsgrenzen beider Wirkstoffe insbesondere in zweierlei Hinsicht erweitert: Zum einen werden die Aufwandmengen der Einzelverbindungen bei gleichbleibend guter Wirkung gesenkt. Zum anderen erzielt das erfindungsgemäße Mittel auch dort noch einen hohen Grad der Unkrautbekämpfung, wo die Einzelsubstanzen im Bereich geringer Aufwandmengen agronomisch nicht mehr brauchbar geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Selektivität für die Nutzpflanzenkulturen zur Folge, wie es im Falle einer unbeabsichtigten Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist. Des weiteren erlaubt das erfindungsgemäße Mittel unter Beibehaltung der herausragenden Kontrolle der Unkräuter in Nutzpflanzen eine größere Flexibilität bei Nachfolgekulturen

Das erfindungsgemäße Mittel kann gegen eine große Anzahl agronomisch wichtiger Unkräuter, wie *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Bromus*, *Apera*, *Alopecurus*, *Matricaria*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* und *Veronica* verwendet werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung

190314/03

- 4 -

geeignet. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich zur Unkrautbekämpfung in Reis. Unter Nutzpflanzenkulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält die genannten Wirkstoffe in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuß der einen über die andere Komponente. Bevorzugte Mischungsverhältnisse zwischen den Wirkstoffen betragen 100:1 bis 1:100 und 50:1 bis 1:50.

Als ganz besonders wirksame Mittel haben sich die Kombinationen Pyribenzoxim und Mesotrione, Pyribenzoxim und Benzobicylone, Pyribenzoxim und Benzofenap, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl, Pyribenzoxim und Beflubutamid, Pyribenzoxim und Cafenstrole, Pyribenzoxim und Dimethametryn, Pyribenzoxim und Clomeprop, Pyribenzoxim und Prometryn, Pyribenzoxim und Simetryn, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und S-Metolachlor, Pyribenzoxim und Alachlor, Pyribenzoxim und Metamifop, Pyribenzoxim und 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Pyribenzoxim und Isoxachlortole, Pyribenzoxim und Clomethoxyfen, Pyribenzoxim und Fomesafen, Pyribenzoxim und Halosafen, Pyribenzoxim und Lactofen, Pyribenzoxim und Oxyfluorfen, Pyribenzoxim und Fluazolate, Pyribenzoxim und Benzfendizone, Pyribenzoxim und Cinidon-ethyl, Pyribenzoxim und Flumiclorac-pentyl, Pyribenzoxim und Flumioxazin, Pyribenzoxim und Azafenidin, Pyribenzoxim und Pentoxazone, Pyribenzoxim und Profluazol, Pyribenzoxim und Flufenpyr-ethyl, Pyribenzoxim und Pyraclonil, Pyribenzoxim und Pyriftalid, Pyribenzoxim und Bispyribac-Natrium, Pyribenzoxim und Pyriproxybac-Natrium, Pyribenzoxim und Pyriminobac-Natrium, Pyribenzoxim und Mesotrione und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Cinosulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und

2001-03

- 5 -

Triasulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Triasulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Prosulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Bentazone und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Sulfentrazone und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Trifloxsulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Bentazone und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Metsulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Bensulfuron,

2001-03

- 6 -

Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Bensulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Pyrazosulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Bentazone und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Sulfentrazone und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Azimsulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Imazosulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Ethoxysulfuron,

2001-03

- 7 -

Pyribenzoxim und Benzobicylone und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Ethoxysulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Sulcotrione und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Bentazone und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Sulfosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Iodosulfuron, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Sulfentrazone und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Mesosulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Benzobicylone und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Benzofenap und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Beflubutamid und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Cafenstrole und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Dimethametryn und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Clomeprop und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Prometryn und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Simetryn und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und Tritosulfuron, Pyribenzoxim und Mesotrione und N-[(4,6-

2001-03

- 8 -

dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Sulcotrione und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Isoxaflutole und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Benzobicylone und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Pyrazoxyfen und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Pyrazolynate und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Benzofenap und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Bentazone und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Sulfentrazone und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Pyraflufen-ethyl und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Beflubutamid und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Cafenstrole und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Dimethametryn und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Clomeprop und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Prometryn und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Simetryn und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Trifloxsulfuron und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, Pyribenzoxim und Simetryn und N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid.

1001.103

- 9 -

Die Aufwandmenge kann innerhalb weiter Bereiche variiieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Art der Anwendung (pre- oder postemergent; Saatbeizung; Anwendung in der Saatfurche; no tillage Anwendung etc.), der Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Unkraut, den jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnissen und anderen durch Anwendungsart, Anwendungszeitpunkt und Zielkultur bestimmten Faktoren ab. Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Wirkstoffgemisch mit einer Aufwandmenge von 0,001-1,5 kg Wirkstoffgemisch/ha angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Lösungsmittel, feste Träger oder Tenside, z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln, wie dies in WO 97/34483, Seiten 9 bis 13 beschrieben ist. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden, gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Die Formulierungen, d.h. die die erfindungsgemäsen Mischungen sowie gegebenenfalls ein oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 Seite 6 angegeben. Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Pyribenzoxim nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485, Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash,

2001-03

"Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoßes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides.

Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

001/003

- 11 -

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

F1. Emulsionskonzentrate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C9-C12	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy- propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C9-C12	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet.

2001-03

- 12 -

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (\varnothing 0.1 - 1 mm)	99.0 %	93 %	83 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (\varnothing 0.1 - 1 mm)	98.0 %	92 %	80 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylen glykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd- Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Mischungen einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

2011-03

Biologische Beispiele:Beispiel B1: Pre-emergenter Versuch:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen angesät. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Vorauflaufstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung auf die Bodenoberfläche appliziert. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = vollständig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Die in diesem Versuch verwendeten Mischungen zeigen gute Resultate.

Beispiel B2: Post-emergenter Versuch:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen bis zu einem Postapplikationsstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Nachauflaufstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung auf die Testpflanzen appliziert. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = vollständig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Die in diesem Versuch verwendeten Mischungen zeigen gute Resultate.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen synergistischem Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Reis, welches die Verbindung Pyribenzoxim, gegebenfalls eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clometoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyrithiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim, Sethoxydim und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides

1901.103

- 15 -

bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ferner ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge von Pyribenzoxim gegebenfalls einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentozazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyriproxybac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim, Sethoxydim und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid, Mefenpyr-diethyl enthält, wobei die Mischungen von Pyribenzoxim und Clodinafop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clodinafop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clodinafop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Quizalofop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Quizalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Quizalofop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Clethodim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clethodim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clethodim und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Mefenpyr-diethyl ausgeschlossen sind.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge von Pyribenzoxim, gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl

2001-103

- 16 -

ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyriproxybac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxyprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim, Sethoxydim und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid, Mefenpyr-diethyl behandelt, wobei die Mischungen von Pyribenzoxim und Clodinafop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clodinafop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clodinafop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fenoxyprop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Fenoxyprop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Fenoxyprop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Mefenpyr-diethyl, Fenclorim, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Quizalofop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Quizalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Quiazolop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Clethodim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clethodim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clethodim und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Mefenpyr-diethyl ausgeschlossen sind.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Reis in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Beispiele für solche Kulturen sind gegen Glyphosate bzw. Glufosinate resistente Maissorten, die unter der Handelsbezeichnung RoundupReady® und LibertyLink® kommerziell erhältlich sind.

Unter Kulturen sind ferner solche zu verstehen, die mit gentechnologischen Methoden gegen Schadinsekten resistent gemacht worden sind, wie beispielsweise Bt-Mais (gegen den Maiszünsler), Bt-Baumwolle (gegen den Baumwollkapselkäfer) und auch Bt-Kartoffeln (gegen den Kartoffelkäfer). Beispiele für Bt-Mais sind die Bt-176 Maishybriden von NK® (Syngenta Seeds). Das Bt-Toxin ist ein Protein, das natürlicherweise von *Bacillus thuringiensis*-Bodenbakterien gebildet wird. Beispiele für Toxine, oder transgene Pflanzen,

die derartige Toxine synthetisieren können, sind in der EP-A-0 451 878, EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656 und der EP-A-0 427 529 beschrieben.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel *Stellaria*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Apera*, *Brachiaria*, *Phalaris*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Panicum*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Sorghum bicolor*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* und *Veronica*.

Als ganz besonders wirksame Mittel haben sich die Kombinationen Pyribenzoxim und S-Metolachlor und Fenclorim, Pyribenzoxim und S-Metolachlor und Benoxacor, Pyribenzoxim und S-Metolachlor und Dichlormid, Pyribenzoxim und S-Metolachlor und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Alachlor und Fenclorim, Pyribenzoxim und Alachlor und Benoxacor, Pyribenzoxim und Alachlor und Dichlormid, Pyribenzoxim und Alachlor und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Metamifop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Metamifop und Benoxacor, Pyribenzoxim und Metamifop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Metamifop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester und Fenclorim, Pyribenzoxim und 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester und Benoxacor, Pyribenzoxim und 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester und Dichlormid, Pyribenzoxim und 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Isoxachlortole und Fenclorim, Pyribenzoxim und Isoxachlortole und Benoxacor, Pyribenzoxim und Isoxachlortole und Dichlormid, Pyribenzoxim und Isoxachlortole und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Clomethoxyfen und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clomethoxyfen und Benoxacor, Pyribenzoxim und Clomethoxyfen und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clomethoxyfen und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fomesafen und Fenclorim, Pyribenzoxim und Fomesafen und Benoxacor, Pyribenzoxim und Fomesafen und Dichlormid, Pyribenzoxim und Fomesafen und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Halosafen und Fenclorim, Pyribenzoxim und Halosafen und Benoxacor, Pyribenzoxim und Halosafen und Dichlormid, Pyribenzoxim und Halosafen und Mefenpyr-

1001>03

- 18 -

diethyl, Pyribenzoxim und Lactofen und Fenclorim, Pyribenzoxim und Lactofen und Benoxacor, Pyribenzoxim und Lactofen und Dichlormid, Pyribenzoxim und Lactofen und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Oxyfluorfen und Fenclorim, Pyribenzoxim und Oxyfluorfen und Benoxacor, Pyribenzoxim und Oxyfluorfen und Dichlormid, Pyribenzoxim und Oxyfluorfen und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fluazolate und Fenclorim, Pyribenzoxim und Fluazolate und Benoxacor, Pyribenzoxim und Fluazolate und Dichlormid, Pyribenzoxim und Fluazolate und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Benzfendizone und Fenclorim, Pyribenzoxim und Benzfendizone und Benoxacor, Pyribenzoxim und Benzfendizone und Dichlormid, Pyribenzoxim und Benzfendizone und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Cinidon-ethyl und Fenclorim, Pyribenzoxim und Cinidon-ethyl und Benoxacor, Pyribenzoxim und Cinidon-ethyl und Dichlormid, Pyribenzoxim und Cinidon-ethyl und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Flumiclorac-pentyl und Fenclorim, Pyribenzoxim und Flumiclorac-pentyl und Benoxacor, Pyribenzoxim und Flumiclorac-pentyl und Dichlormid, Pyribenzoxim und Flumiclorac-pentyl und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Flumioxazin und Fenclorim, Pyribenzoxim und Flumioxazin und Benoxacor, Pyribenzoxim und Flumioxazin und Dichlormid, Pyribenzoxim und Flumioxazin und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Azafenidin und Fenclorim, Pyribenzoxim und Azafenidin und Benoxacor, Pyribenzoxim und Azafenidin und Dichlormid, Pyribenzoxim und Azafenidin und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Pentoxazole und Fenclorim, Pyribenzoxim und Pentoxazole und Benoxacor, Pyribenzoxim und Pentoxazole und Dichlormid, Pyribenzoxim und Pentoxazole und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Profluazol und Fenclorim, Pyribenzoxim und Profluazol und Benoxacor, Pyribenzoxim und Profluazol und Dichlormid, Pyribenzoxim und Profluazol und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Flufenpyr-ethyl und Fenclorim, Pyribenzoxim und Flufenpyr-ethyl und Benoxacor, Pyribenzoxim und Flufenpyr-ethyl und Dichlormid, Pyribenzoxim und Flufenpyr-ethyl und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Pyraclonil und Fenclorim, Pyribenzoxim und Pyraclonil und Benoxacor, Pyribenzoxim und Pyraclonil und Dichlormid, Pyribenzoxim und Pyraclonil und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Pyriftalid und Fenclorim, Pyribenzoxim und Pyriftalid und Benoxacor, Pyribenzoxim und Pyriftalid und Dichlormid, Pyribenzoxim und Pyriftalid und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Bispyribac-Natrium und Fenclorim, Pyribenzoxim und Bispyribac-Natrium und Benoxacor, Pyribenzoxim und Bispyribac-Natrium und Dichlormid, Pyribenzoxim und Bispyribac-Natrium und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Pyrithiobac-Natrium und Fenclorim, Pyribenzoxim und Pyrithiobac-Natrium und

Benoxacor, Pyribenzoxim und Pyrithiobac-Natrium und Dichlormid, Pyribenzoxim und Pyrithiobac-Natrium und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Pyriminobac-Natrium und Fenclorim, Pyribenzoxim und Pyriminobac-Natrium und Benoxacor, Pyribenzoxim und Pyriminobac-Natrium und Dichlormid, Pyribenzoxim und Pyriminobac-Natrium und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Clodinafop und Benoxacor, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Benoxacor, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Benoxacor, Pyribenzoxim und Quizalofop und Benoxacor, Pyribenzoxim und Clethodim und Benoxacor, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Benoxacor, Pyribenzoxim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Benoxacor, Pyribenzoxim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Mefenpyr-diethyl.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbiziden zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbiziden liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl oder Kombinationen von diesen Safenern mit Pyribenzoxim und gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyriproxybac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus Pyribenzoxim, einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyriproxybac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim und den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen,

Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentozazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyrithiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatfurche

Die Wirkstoffe Benoxacor oder Fenclorim werden als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Vorauflaufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Die Wirkstoffe Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl werden in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:
(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %
oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiges Trägermittel: 5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %
festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

2001-03

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbizid Pyribenzoxim, gegebenenfalls Verbindungen ausgewählt aus S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentozazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyrithiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim und Safenern ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl (% = Gewichtsprozent):

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

1801403

- 25 -

F2. Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-gemisch C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

F3. Spritzpulver

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (\varnothing 0.1 - 1 mm)	99.0 %	93 %	83 %

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (\varnothing 0.1 - 1 mm)	98.0 %	92 %	80 %

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd- Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Wirkstoffe Pyribenzoxim und S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyrifitalid, Bispyribac-Natrium, Pyrithiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim, Sethoxydim und Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid, Mefenpyr-diethyl einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Die Fähigkeit der Safener ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Pyribenzoxim allein und / oder Mischungen von Pyribenzoxim und einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Verbindungen S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-

100 0 >100

- 28 -

pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentozazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyri thiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim, Sethoxydim zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologisches Beispiel: Safeningwirkung

Unter Gewächshausbedingungen werden die Testpflanzen in Kunststofftöpfen bis zum 4-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen Pyribenzoxim allein sowie in Kombination mit Safener, als auch die Mischungen von Pyribenzoxim und einem oder mehreren Herbiziden, oder Mischungen von Pyribenzoxim und einem oder mehreren Herbiziden mit den als Safener zu prüfenden Testsubstanzen auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wässrige Suspension der Prüfsubstanzen, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder einem Suspensionskonzentrat wie in Beispiel F8, mit 500 l Wasser/ha. 3 Wochen nach Applikation wird die phytotoxische Wirkung der Herbizide auf die Kulturpflanzen wie z.B. Mais und Getreide mit einer Prozentskala ausgewertet. 100 % bedeutet Testpflanze ist abgestorben, 0 % bedeutet keine phytotoxische Wirkung. In diesem Versuch zeigen die erfundungsgemäßen Mischungen gute Wirkung.

Patentansprüche:

1. Herbizides synergistisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) Pyribenzoxim und

b) eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Gruppe Benzobicylone, Benzofenap, Pyraflufen-ethyl, Beflubutamid, Cafenstrole, Dimethametryn, Clomeprop, Trifloxysulfuron, N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, S-

Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyri thiobac- Natrium und Pyriminobac- Natrium enthält.

2. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Reis handelt.

4. Herbizides synergistisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) Pyribenzoxim und

b) eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Gruppe S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyri thiobac- Natrium und Pyriminobac- Natrium,

101-100

- 30 -

Bispyribac-Natrium, Pyrithiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim; und c) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl enthält, wobei die Mischungen von Pyribenzoxim und Clodinafop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clodinafop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clodinafop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Fenoxaprop und Cyhalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Cyhalofop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Quizalofop und Fenclorim, Pyribenzoxim und Quizalofop und Dichlormid, Pyribenzoxim und Quizalofop und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Clethodim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Clethodim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Clethodim und Mefenpyr-diethyl, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Fenclorim, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Dichlormid, Pyribenzoxim und Sethoxydim und Mefenpyr-diethyl ausgeschlossen sind.

5) Herbizides synergistisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

- a) Pyribenzoxim und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen Benoxacor, Fenclorim, Dichlormid und Mefenpyr-diethyl enthält.

6) Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 4 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

7) Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Reis handelt.

8) Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 5 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

1001-1003

- 31 -

9) Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Reis handelt.

1001/200

Zusammenfassung:

Herbizides synergistisches Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

- a) Pyribenzoxim und
- b) eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindungen der Gruppe Benzobicylone, Benzofenap, Pyraflufen-ethyl, Beflubutamid, Cafenstrole, Dimethametryn, Clomeprop, Trifloxsulfuron, N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(2-fluor-1-methoxy acetoxy-n-propyl)pyridin-3-sulfonamid, S-Metolachlor, Alachlor, Metamifop, 2,2-Dimethyl-propionsäure 8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-yl ester, Isoxachlortole, Clomethoxyfen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen, Oxyfluorfen, Fluazolate, Benzfendizone, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Azafenidin, Pentoxazone, Profluazol, Flufenpyr-ethyl, Pyraclonil, Pyriftalid, Bispyribac-Natrium, Pyri thiobac- Natrium, Pyriminobac- Natrium, Clodinafop, Fenoxaprop, Cyhalofop, Quizalofop, Clethodim und Sethoxydim. Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner einen Safener enthalten.

10/535686

JC06 Rec'd PC 10 19 MAY 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, ADRIAN PAUL BROWN, M.A., M.I.L., M.I.T.I., declare

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, residing at 5 Gilbert Road, London, SE11 4NZ.
2. That I am well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is a true translation into the English language of the certified copy of Swiss Patent Application No. 2003 1001/03 as filed on 6th June 2003.
4. That all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

DECLARED THIS 11th DAY OF APRIL 2005

A. P. Brown

A P BROWN

SWISS CONFEDERATION

Certificate

The accompanying documents agree with the original technical supporting documents of the Patent Application for Switzerland and Liechtenstein indicated on the following page. Switzerland and the Principality of Liechtenstein form a single area of protection. Protection can therefore be requested only for the two countries jointly.

Bern, 12. SEPT. 2003

Seal: Federal
Office for
Intellectual
Property

Federal Office for Intellectual Property

Patents Administration [signature]
Heinz Jenni

Patent Application No. 2003 1001/03

FILING CERTIFICATE (Art. 46 para. 5 PatV)

The Federal Office for Intellectual Property certifies the receipt of the Swiss Patent Application detailed below.

Title:

Herbicidal composition.

Patent Applicant:

Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basle

Date of Application: 06.06.2003

Probable classes: A01N

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.